

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-126609

(43)Date of publication of application : 11.05.1999

(51)Int.Cl. H01M 4/60
C08L 79/00
H01M 4/02
H01M 10/36
H01M 10/40

(21)Application number : 09-290943

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 23.10.1997

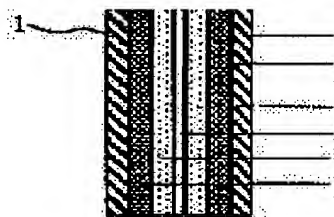
(72)Inventor : HARADA MANABU
SAKATA KOJI
KURIHARA JUNKO
OKADA SHINAKO

(54) POLYMER SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer secondary battery high in a capacity relative frequency, enabling rapid charging/discharging, and excellent in cycle characteristics.

SOLUTION: A polymer secondary battery made up by disposing current collectors 1 and electrodes to confront each other with an electrolyte-containing separator or a solid electrolyte 4 interposed therebetween, is caused to have a structure in which one or more layers consisting of a material making oxidation/reduction reaction with the same chemical species and having formula weight oxidation/reduction potential higher than that of a first active material layer are superimposed on the first active material layer positioned on the current collector side of a negative electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3111945

[Date of registration] 22.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-126609

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/60

H 0 1 M 4/60

C 0 8 L 79/00

C 0 8 L 79/00

A

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

A

B

10/36

10/36

Z

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-290943

(22) 出願日

平成9年(1997)10月23日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 原田 学

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 坂田 幸治

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(72) 発明者 栗原 淳子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

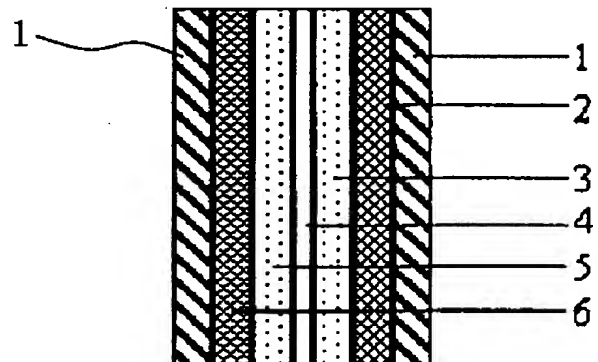
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー二次電池

(57) 【要約】

【課題】 容量出現率が高く、急速充放電が可能で且つサイクル特性に優れたポリマー二次電池を提供する。

【解決手段】 集電体および電極を電解液含有セパレータ又は固体電解質を介して対向配置して構成されるポリマー二次電池において、負極の集電体側に位置する第1の活物質層上に、同一の化学種による酸化還元反応が生じる材料であって第1の活物質層より式量酸化還元電位の高い材料からなる層を1層以上積層した構造にする。



【特許請求の範囲】

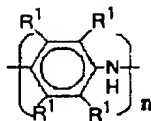
【請求項 1】 集電体および電極を電解液含有セパレータ又は固体電解質を介して対向配置して構成されるポリマー二次電池において、正極または負極のどちらか一方または両方の活物質層上に、同一化学種による酸化還元反応が生じる材料であって、式量酸化還元電位が負極では集電体に近い活物質層より高い材料、正極では集電体に近い活物質層より低い材料からなる層を 1 層以上積層した構造を有することを特徴とするポリマー二次電池。

【請求項 2】 前記負極が、キノン系ポリマー、含窒素複素環化合物系ポリマー、含窒素縮合複素環化合物系ポリマー及びポリアニリン系ポリマーの中から選ばれるポリマーからなる活物質層で構成された請求項 1 記載のポリマー二次電池。

【請求項 3】 集電体に接する第 1 の負極活物質層が含窒素複素環化合物系ポリマー及び含窒素縮合複素環化合物系ポリマーの中から選ばれるポリマーからなり、該第 1 の負極活物質層上に形成される第 2 の負極活物質層がキノン系ポリマー、含窒素複素環化合物系ポリマー、含窒素縮合複素環化合物系ポリマー及びポリアニリン系ポリマーからなる請求項 1 記載のポリマー二次電池。

【請求項 4】 前記ポリアニリン系ポリマーが、下記一般式

【化 1】



(式中、R¹は、それぞれ独立に、Hammettの置換基定数が 0 以下の置換基を示す。) で示されるポリマーである請求項 3 記載のポリマー二次電池。

【請求項 5】 集電体に接する第 1 の負極活物質層とその上に形成する第 2 の負極活物質層との間に、式量酸化還元電位が第 1 の負極活物質層より高く第 2 の負極活物質層より低い第 3 の負極活物質層を設けた請求項 2 又は 3 記載のポリマー二次電池。

【請求項 6】 正極が、ポリアニリン系ポリマーからなる正極活物質層で構成された請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はポリマー二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、負極および正極の少なくともいずれか一方の電極活物質が導電性高分子材料からなるポリマー二次電池を、バッテリー電源として IC メモリーバックアップに利用することが開示されている (特開昭 63-36319 号公報)。

【0003】 ここで導電性高分子材料としてポリアニリ

ンを用いると、電極活物質当たりの電池容量が大きい上、充放電の繰り返し特性に優れた二次電池が得られ、したがって、より高性能のバッテリー電源を具備した IC メモリーバックアップを構成できると記載されている。

【0004】 また、特開平 3-62451 号公報には、電気化学的に重合されたポリアニリンマトリックスと、このポリアニリンと化学的に結合し且つスルホン酸基を有する有機ドーパントを含有するポリマーからなる、水溶液系バッテリー用の電極が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来、電極にポリマーを用いた二次電池においては、負極材料の酸化還元の反応性が低いため、容量出現率が低く、また急速充放電ができなかった。

【0006】 そこで本発明の目的は、容量出現率が高く、急速充放電が可能で且つサイクル特性に優れたポリマー二次電池を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、本発明を完成した。

【0008】 本発明は、集電体および電極を電解液含有セパレータ又は固体電解質を介して対向配置して構成されるポリマー二次電池において、正極または負極のどちらか一方または両方の活物質層上に、同一化学種による酸化還元反応が生じる材料であって、式量酸化還元電位が負極では集電体に近い活物質層より高い材料、正極では集電体に近い活物質層より低い材料からなる層を 1 層以上積層した構造を有することを特徴とするポリマー二次電池に関する。

【0009】 上記本発明においては、前記負極が、キノン系ポリマー、含窒素複素環化合物系ポリマー、含窒素縮合複素環化合物系ポリマー及びポリアニリン系ポリマーの中から選ばれるポリマーからなる活物質層で構成されていることが好ましい。

【0010】 また、上記本発明においては、集電体に接する第 1 の負極活物質層が含窒素複素環化合物系ポリマー及び含窒素縮合複素環化合物系ポリマーの中から選ばれるポリマーからなり、該第 1 の負極活物質層上に形成される第 2 の負極活物質層がキノン系ポリマー、含窒素複素環化合物系ポリマー、含窒素縮合複素環化合物系ポリマー及びポリアニリン系ポリマーからなることが好ましい。

【0011】

【発明の実施の形態】 以下、本発明の実施の形態を挙げて詳細に説明する。

【0012】 第 1 の実施の形態

図 1 を参照すると、本発明のポリマー二次電池は、酸化還元反応に必要な化学種と容易に反応する活物質からな

10

20

30

40

50

3

る活物質層3、5を、負極または正極のどちらか一方または両方のポリマー活物質層2、6上に積層した構造を有する。図1は本発明の第1の実施形態として、負極および正極の両方のポリマー活物質層2、6上に、酸化還元反応に必要な化学種と容易に反応する活物質層3、5をそれぞれ積層した場合を示している。

【0013】使用する材料は、負極では、式量酸化還元電位が低い材料を負極活物質層2に、高い材料を負極活物質層3に、正極では、負極で用いた活物質以上の式量酸化還元電位を持つ材料を正極活物質層5に使用する。正極活物質層6には、ポリマー二次電池を構成する材料で一番高い式量酸化還元電位を有する材料を使用する。負極電極に使用する材料は、キノン系ポリマーやポリアニリン系ポリマーの他、例えば以下に示す、ポリピリジン系ポリマーやポリピリミジン系ポリマー等の含窒素複素環化合物系ポリマー、ポリキノリン系ポリマー等の縮合化合物系ポリマーから選択でき、式量酸化還元電位が低いものを集電体に近い層に用いる。

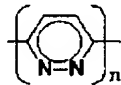
【0014】

【化2】



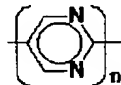
【0015】

【化3】



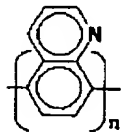
【0016】

【化4】



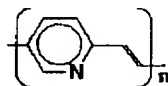
【0017】

【化5】



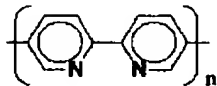
【0018】

【化6】



【0019】

【化7】

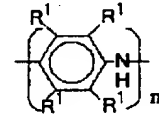


4

また、負極活物質層3には、負極活物質層2より式量酸化還元電位の高いキノン系ポリマーや(化2)～(化7)の化合物又は下記のポリアニリン系ポリマー

【0020】

【化8】



を用いることができ、置換基 R^1 により式量酸化還元電位が異なる化合物を適宜選択できる。置換基 R^1 は、それぞれ独立にH又は電子供与性基を示す。この電子供与性基はHammettの置換基定数が0以下の置換基であり、例えば、H、 R^2 、 $NHCOR^2$ 、 OR^2 、OH、 NH_2 、 NR^2_2 等が挙げられる(R^2 は炭素数1～10のアルキル基、好ましくはメチル基またはエチル基)。

【0021】次に、本実施形態の実施例(実施例1)について説明する。

【0022】まず、表面積 $2000\text{cm}^2/\text{g}$ 、粒径 $10\mu\text{m}$ の活性炭粒子に、導電性補助剤としてのカーボンを加え、さらにバインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデン(平均分子量:1000)を重量比で15wt%加え、これに可塑剤としてブチルフタリブチルグリコールと沸点調整剤として2-(2-ブトキシエトキシ)エタノールと溶媒としてNMP(N-メチルピロリドン)を加えた。

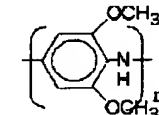
【0023】このスラリーをドクターブレードを用いて集電体シート(ブチルゴム+カーボン)上に成膜した。成膜厚は $50\mu\text{m}$ とした。その後、それぞれを所定の形状に切断し、集電体1とした。

【0024】次に負極活物質層2に用いる活物質としてポリピリジンを蟻酸に室温で溶かして、10wt%に調整した。調整したポリピリジン溶液を集電体1に真空含浸して、室温で減圧乾燥することにより負極活物質層2を形成した。乾燥後の重量測定からポリピリジンの付着重量は2.0mgであった。形成されたポリピリジンの膜厚はSEM観察から $5\mu\text{m}$ 以下であった。

【0025】次に、ジメトキシポリアニリン

【0026】

【化9】



をNMP(N-メチルピロリドン)に溶かして、10wt%に調整した。調整したジメチルポリアニリン溶液を集電体1上に形成した負極活物質層2に真空含浸して、 40°C で減圧乾燥することにより負極活物質層3を形成した。乾燥後のジメトキシポリアニリンの付着重量は2.0mgであった。ポリピリジン層上に形成されたジメトキシポリアニリンの膜厚はSEM観察から $5\mu\text{m}$ 以下であ

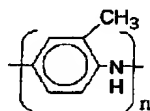
った。

【0027】この電極を1Mポリビニルスルホン酸(PVSA)水溶液中に70℃で6時間浸漬することによりドーピングを行った。ドーピング終了後、メタノールで洗浄し、室温で減圧乾燥した。この電極を負極電極とした。

【0028】正極電極は、正極活物質層6に用いる活物質としてメチルポリアニリン

【0029】

【化10】



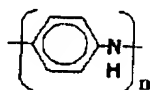
をNMPに溶かして10wt%に調整した。調整したメチルポリアニリン溶液を集電体1に真空含浸して、40℃で減圧乾燥することにより正極活物質層6を形成した。形成したメチルポリアニリン層の膜厚はSEM観察から5μm以下であった。

【0030】この電極を1Mポリビニルスルホン酸水溶液中に70℃で6時間浸漬することによりドーピングを行い、NMPに対して不溶化させた。ドーピング終了後、この電極をメタノールで洗浄し、室温で減圧乾燥した。乾燥後のメチルポリアニリンの付着重量は2.0mgであった。

【0031】次に、ポリアニリン

【0032】

【化11】



をNMPに溶かして、10wt%に調整した。調整したポリアニリン溶液を集電体1上に形成した正極活物質層6に真空含浸して、40℃で減圧乾燥することにより正極活物質層5を形成した。乾燥後のポリアニリンの付着重量は2.0mgであった。メチルポリアニリン層上に形成したポリアニリン層の膜厚はSEM観察から5μm以下であった。

【0033】この電極を1Mポリビニルスルホン酸(PVSA)水溶液中に70℃で6時間浸漬することによりドーピングを行った。ドーピング終了後、メタノールで洗浄し、室温で減圧乾燥した。この電極を正極電極とした。

【0034】最後に、正極および負極を、電解液として6N PVSA水溶液を真空含浸したセパレータ4を介して対向配置し、ポリマー二次電池を得た。

【0035】完成したポリマー二次電池を34μAの定電流充電(0.1C)を行い、次いで34μAの定電流放電(0.1C)を行った。このときの理論容量はポリアニリンの失活限界を考慮して172mAh/gとした。その結果、1、

0~0.2Vまでの容量は0.28mAhであり、容量出現率は80%と非常に高い値が得られた。また、40mA(120C)での急速充放電が可能であった。サイクル特性においても、初期容量の50%になるまでのサイクル回数は10000回であった。

【0036】なお、本実施例では電解液として6N PVSA水溶液を用いたが、これに限定されるものではなく、有機系の電解液でもよい。また、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンを用いたが電解液に腐食されない限り、これに限定されるものではない。

【0037】以上の構成においては、負極および正極をそれぞれ形成する負極活物質層2、3及び正極活物質層5、6に用いられる材料は、同一化学種(実施例1では水素イオン)による酸化還元反応を生じ、二次電池の充電、放電が行われる。活物質層3、5には、充電時にそれぞれ負極および正極の酸化還元反応に必要な化学種(実施例1では水素イオン)と容易に反応する材料(負極側では式量酸化還元電位が比較的高い材料、正極側では比較的低い材料)を用いているので、正極では化学種の放出、負極では化学種を取り込む反応が容易に行われる。反応が進むにつれ活物質層3、5中にはそれぞれ活物質層2、6の酸化還元反応に必要な化学種の濃度が、電解液又は固体電解質中の化学種の濃度に比べて正極活物質層5中では低く、負極活物質層3中では高くなる。すなわち、活物質層界面における酸化還元反応に必要な化学種の濃度は、電解液又は固体電解質中の化学種の濃度に比べて、正極活物質層5、6界面では低く、負極活物質2、3では高くなっている。このため、ポリマー電池を充電するとき、活物質層2、6の活物質は容易に化学種と反応または脱離反応を起こすことができることから、容量出現率が向上する。また、これにより反応が促進されることから急速充放電が可能である。

【0038】さらに、本発明では電極が積層構造をとっているため一層目の電極は電解液または固体電解質と接触しないので、電解液または固体電解質領域に存在する酸素によって酸化劣化を受けないのでサイクル特性が向上する。

【0039】第2の実施の形態

第2の実施形態について図面を参照して説明する。図2を参照すると正極側の電極は正極活物質層7のみの単層構造である。正極材料は一般に反応が速く、反応が速い正極材料を用いた場合には、第1の実施形態のように二層構造を必要とせず、単層構造とすることができる。また、一般に正極材料は、電解液中または固体電解質領域の酸素による酸化反応を受けにくく、このような材料を用いた場合はサイクル特性が低下しにくい。

【0040】本実施の形態は、電池特性を低下させることなく、電池の製作工数を低減でき、電池の薄膜化ができる。

【0041】以下に本実施の形態の実施例(実施例2)

について説明する。

【0042】負極電極は実施例1と同様にして作製した。正極電極は正極活物質層7のみの単層構造とした。まず、メチルポリアニリンをNMPに溶かして10wt%に調整した。調整したメチルポリアニリン溶液を集電体1に真空含浸して、40℃で減圧乾燥することにより正極活物質層7を形成した。乾燥後のメチルポリアニリンの付着重量は2.0mgであった。形成されたメチルポリアニリン層の膜厚はSEM観察から5μm以下であった。

【0043】この正極活物質層7を1M PVSA水溶液中に70℃で6時間浸漬することによりドーピングを行った。ドーピング終了後、メタノールで洗浄し、室温で減圧乾燥した。これを正極電極とした。

【0044】最後に、実施例1と同様にしてポリマー二次電池を作製した。

【0045】完成したポリマー二次電池を34μAの定電流充電(0.1C)を行い、次いで34μAの定電流放電(0.1C)を行った。その結果、1.0~0.2Vまでの容量は0.28mAhであり、容量出現率は80%と非常に高い値が得られた。また、40mA(120C)での急速充放電が可能であった。サイクル特性においても、初期容量の50%になるまでのサイクル回数は10000回であった。

【0046】なお、本実施例では電解液として6N PVSA水溶液を用いたが、これに限定されるものではなく、有機系の電解液でもよい。また、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンを用いたが電解液に腐食されない限り、これに限定されるものではない。

【0047】第3の実施形態

第3の実施形態について図面を参照して説明する。図3を参照すると正極側の電極は正極活物質層7のみの単層構造である。正極材料は一般に反応が速く、反応が速い正極材料を用いた場合には、第1の実施形態のように二層構造を必要とせず、単層構造とすることができる。また、一般に正極材料は、電解液中または固体電解質領域の酸素により酸化反応を受けにくく、このような材料を用いた場合はサイクル特性が低下しにくい。

【0048】本実施例の負極側の電極は、実施例1及び2では負極活物質2と3の式量酸化還元電位が300mV(vs. Ag/AgCl)と大きく離れていることから、負極活物質層2と3の中間の式量酸化還元電位を持つポリピリミジンからなる負極活物質層8を中間層に有する3層構造とした。

【0049】本実施例は、負極活物質層2との電位差を小さくすることにより、さらに負極活物質層2の酸化還元反応を促進させるものであり、本発明の実施例で得られる二次電池は更に大電流放電ができる。

【0050】次に、本実施形態の実施例(実施例3)について説明する。

【0051】負極電極は、実施例1と同様にして負極活物質層2を形成した後、負極活物質層8の材料であるポリピリミジンを硫酸に溶かして10wt%に調整した。調整したポリピリミジン溶液を、集電体上に形成された負極活物質層2に真空含浸して、40℃で減圧乾燥することにより負極活物質層8を形成した。乾燥後、中性になるまで水洗し、その後メタノールで洗浄し、次いで室温で減圧乾燥した。乾燥後のポリピリミジンの付着重量は1.5mgであった。形成されたポリピリミジンの膜厚はSEM観察から4μm以下であった。

【0052】次に、負極活物質層3を実施例1に従って形成し、負極電極を作製した。

【0053】正極電極は、正極活物質層7としてメチルポリアニリンを用いて実施例2に従って形成し、正極電極を作製した。

【0054】最後に、実施例1と同様にしてポリマー二次電池を作製した。

【0055】完成したポリマー二次電池を34μAの定電流充電(0.1C)を行い、次いで34μAの定電流放電(0.1C)を行った。その結果、1.0~0.2Vまでの容量は0.3mAhであり、容量出現率は85%と非常に高い値が得られた。また、50mA(150C)での急速充放電が可能であった。サイクル特性においても、初期容量の50%になるまでのサイクル回数は15000回であった。

【0056】なお、本実施例では電解液として6N PVSA水溶液を用いたが、これに限定されるものではなく、有機系の電解液でもよい。また、バインダー樹脂としてポリフッ化ビニリデンを用いたが電解液に腐食されない限り、これに限定されるものではない。

【0057】比較例

図4は、従来のポリマー二次電池の模式的断面図である。本比較例では負極および正極電極はそれぞれ負極活物質9と正極活物質7のみの単層構造の電極である。

【0058】上記従来の二次電池は以下のようにして作製した。集電体1は実施例1と同様に作製した。また、負極および正極としてそれぞれ、ポリピリジンからなる負極活物質層9及びメチルポリアニリンからなる正極活物質層7を実施例1に従って成膜し、含浸を行い、ポリマー二次電池を完成させた。負極活物質層9及び正極活物質層7の重量はともに2.0mgであった。

【0059】以上のようにして作製した従来のポリマー二次電池を34μAの定電流充電(0.1C)、次いで34μAの定電流放電(0.1C)を行った。その結果、1.0~0.2Vまでの容量は0.01mAhであり、容量出現率は3%であった。また、1Cまでしか充放電が可能でなかった。サイクル特性においても、初期容量の50%になるまでのサイクル回数は50回であった。

【0060】以上の結果を表1、図7、図8にまとめた。

【0061】

【表 1】

(表 1)

	容量出現率 (%)	急速充放電 (C)	サイクル特性 (回数)
実施例 1	8 0	120	10000
実施例 2	8 0	120	10000
実施例 3	8 5	150	15000
比較例	3	1	50

【0062】

【発明の効果】本発明の第1の効果は、容量出現率が高く、急速充放電が可能なポリマー二次電池を提供できることである。その理由は、本発明の構成によれば、酸化還元反応に必要な化学種を、正極電極では集電体に近い電極層近傍に低濃度に、負極電極では高濃度にでき、電極の酸化還元反応が容易になり、反応が促進されるためである。

【0063】本発明の第2の効果は、サイクル特性の良い二次電池が提供できることである。その理由は、本発明の構成によれば、2層目の電極層が、1層目の電極層と電解液中の溶存酸素あるいは固体電解質領域の酸素との接触をブロックすることで、酸化劣化を受けやすい1層目の電極を保護するためである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のポリマー二次電池の一実施形態の模式的断面図である。

【図2】本発明のポリマー二次電池の一実施形態の模式的断面図である。

【図3】本発明のポリマー二次電池の一実施形態の模式的断面図である。

【図4】従来（比較例）のポリマー二次電池の模式的断面図である。

【図5】本発明の実施例と比較例のポリマー二次電池のサイクル特性を示す図である。

【図6】本発明の実施例と比較例のポリマー二次電池の放電電圧を示す図である。

【符号の説明】

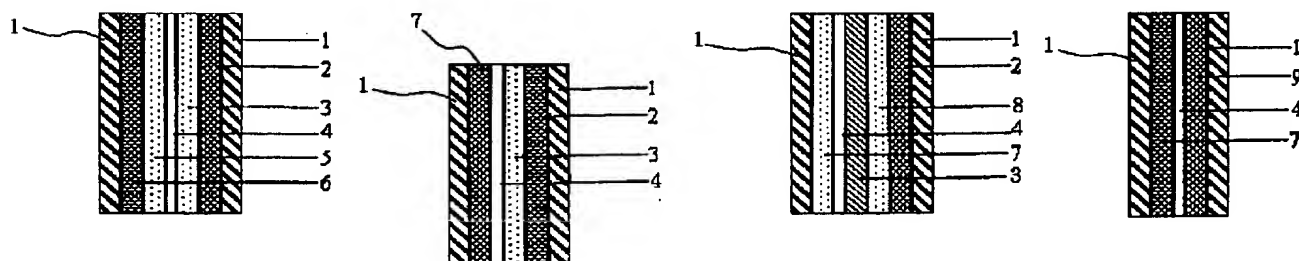
- 1 集電体
- 2 負極活物質層 I
- 3 負極活物質層 II
- 4 電解質含浸セパレータ又は固体電解質
- 5 正極活物質層 II
- 6 正極活物質層 I
- 7 正極活物質層
- 8 負極活物質層 III
- 9 負極活物質層

【図 1】

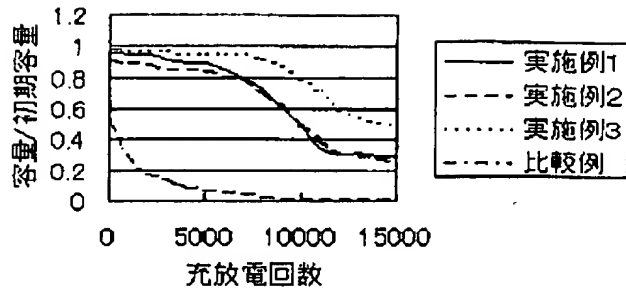
【図 2】

【図 3】

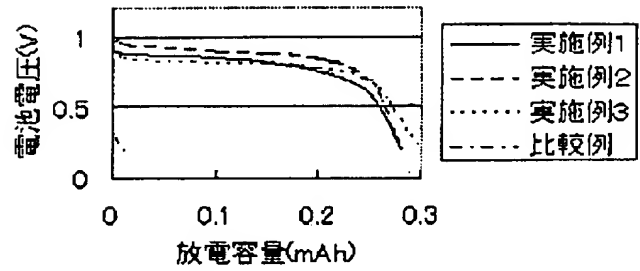
【図 4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

Z

(72) 発明者 岡田 志奈子

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内